

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/076988 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/06,
209/56, 241/38, 487/22, C09B 69/10 // (C07D 487/06,
209:00, 209:00) (C07D 487/22, 259:00, 209:00, C07C
209:00, 209:00)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03279

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2002 (20.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
60/278,009 23. März 2001 (23.03.2001) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Arno
[DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE).
HELFER, Willi [DE/DE]; Hauptstr. 122, 67159
Friedelsheim (DE). BECK, Georg [DE/DE]; Schönge-
wanne 3, 67482 Böbingen (DE). KRIEGER, Matthias
[DE/DE]; Stamitzstrasse 16, 68167 Mannheim (DE).
ERK, Peter [DE/DE]; Carl-Spitzweg-Str. 5a, 67227
Frankenthal (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TERT. ALKYLPHENOXY SUBSTITUTED POLYCYCLIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: TERT.-ALKYLPHENOXYSUBSTITUIERTE POLYCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(57) Abstract: Tert. alkylphenoxy substituted polycyclic compounds of general formula (I), in which the variables have the following meanings: P = a conjugated polycyclic group, optionally aryl substituted, stable to base and acid and not containing residues from the group -CO-NH-CO-, -COOH and -CO-O-CO-; R = C₁-C₈ alkyl, the carbon chain of which may be interrupted by one or several groups of -O-, -S-, -NR¹-, -CO- and/or -SO₂- and which may be mono- or serially-substituted by C₁-C₆ alkoxy or a 5- to 7-membered heterocyclic group, bonded by means of a nitrogen atom, which can contain further heteroatoms and can be aromatic, C₃-C₈ cycloalkyl, the carbon skeleton of which may be interrupted by one or several groups of -O-, -S-, -NR¹-, -CO- and/or -SO₂- and may optionally be substituted with C₁-C₆ alkyl; R¹ = H or C₁-C₆ alkyl; Hal = chlorine and/or bromine; m = a number from 0 to 15; n = a number from 1 to 16, whereby the sum m + n ≤ 16, production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Tert.-alkylphenoxysubstituierte polycyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: P ein gegenüber Basen und Nukleophilen stabiler, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragender, konjugierter polycyclischer Rest, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält; R C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann; C₃-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann; R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; Hal Chlor und/oder Brom; m eine Zahl von 0 bis 15; n eine Zahl von 1 bis 16, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist, und ihre Herstellung und Verwendung.

WO 02/076988 A2

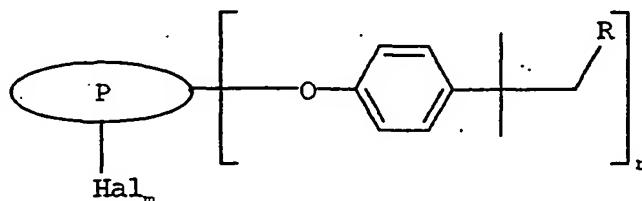
Tert.-alkylphenoxysubstituierte polycyclische Verbindungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue tert.-alkylphenoxysubstituierte polycyclische Verbindungen der allgemeinen Formel I

10



I

15

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

P ein gegenüber Basen und Nukleophilen stabiler, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragender, konjugierter polycyclischer Rest, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält;

R C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann; C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann;

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

35

Hal Chlor und/oder Brom;

m eine Zahl von 0 bis 15;

40 n eine Zahl von 1 bis 16, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist,

sowie die Herstellung dieser Verbindungen und ihre Verwendung zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, als Dispergierhilfsmittel und Pigmentadditive für organische Pigmente, als farbgebende Komponente in der dekorativen Kosmetik und zur Herstellung farbiger oder im ultravioletten und/

oder nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wäßriger Polymerisatdispersionen.

Polycyclische organische Verbindungen bereiten aufgrund ihrer geringen Löslichkeiten und geringen Kompatibilitäten oftmals Schwierigkeiten bei der Einarbeitung in Anwendungsmedien. Dieses Problem wirkt sich insbesondere bei Pigmenten, Fluoreszenzfarbstoffen und UV-Absorbern aus, für deren Farbstärke, Fluoreszenz bzw. UV-Schutzwirkung gute Verteilbarkeit im Anwendungsmedium wesentlich ist.

Zur reversiblen Solubilisierung amino- bzw. iminogruppenhaltiger Chromophore wird in den EP-A-648 817, EP-A-648 770 und WO-A-98/32802 die Einführung thermisch wieder abspaltbarer Alkoxy-carbonylsubstituenten an den Amino- bzw. Imidstickstoffatomen beschrieben. Diese Methode ist jedoch auf NH-Gruppierungen enthaltende Chromophore beschränkt und ergibt im allgemeinen nur in mäßig polaren Medien und nur für geringe Chromophorkonzentrationen von < 1 Gew.-% eine brauchbare Solubilisierung bzw. Kompatibilisierung. Außerdem verhindert die thermische Fragmentierungsneigung der Carbamatfunktion den Einsatz in hochschmelzenden Thermoplasten wie Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat. Auch die in der DE-A-37 13 459 beschriebene Derivatisierung von Diketopyrrolopyrrolen mit tertiären Butylgruppen führt zu den gleichen Einschränkungen hinsichtlich der Einsatzmedien und Chromophorkonzentrationen.

Aus den WO-A-96/22331, EP-A-227 980, WO-A-97/22607 und WO-A-96/22332 sind Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide, Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide und Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide bekannt, die im Ringgerüst durch bis zu 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste substituierte Phenoxyreste als Substituenten tragen. Auch diese modifizierten Chromophore weisen nur in Anwendungsmedien mittlerer Polarität ausreichende Löslichkeit auf.

In Adv. Mater. 11, S. 754-758 (1999) wird die Ausbildung mesoskopischer Superstrukturen durch Wechselwirkung von im Perylengerüst aryloxysubstituiertem Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid und N-(2-Ethylhexyl)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid mit langkettige Alkylreste tragendem Melamin in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Methylcyclohexan untersucht. In diesem Artikel wird auf die schlechte Löslichkeit der 1,6,7,12-tetraphenoxy-, -(p-tert.-butyl)phenoxy und -(p-tert.-octyl)phenoxy-substituierten, am Imidstickstoffatom unsubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide hingewiesen. Die beschriebenen Perylenderivate unterscheiden sich von den er-

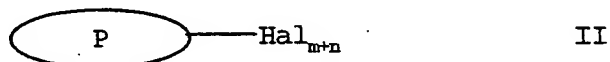
findungsgemäßen Verbindungen dadurch, daß sie aufgrund des unsubstituierten Stickstoffatoms nicht basenstabil sind.

In Chem. Mater., 12, S. 352-362 (2000) wird die über Sol-Gel-Prozesse ablaufende Einbindung von an den Imidstickstoffatomen alkoxysilan-modifizierten (und daher ebenfalls nicht basenstabilen) sowie teilweise zusätzlich im Perylengerüst aryloxysubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimiden und Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden in anorganische Netzwerke untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Löslichkeit der Perylenderivate durch die Kombination einer Modifizierung der Imidstickstoffatome mit einer 3-Triethoxysilylpropylgruppe und einer Substitution des Perylengerüsts mit p-1,1,3,3-Tetramethylbutylphenoxygruppen gesteigert werden kann.

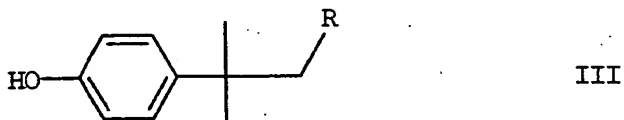
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue polycyclische Effektstoffe mit deutlich verbessertem Löslichkeitsverhalten in unpolaren wie polaren Medien (Breitbandkompatibilität) sowie einer deutlich verringerten Aggregationsneigung bereitzustellen.

Demgemäß wurden die tert.-alkylphenoxy-substituierten polycyclischen Verbindungen der eingangs definierten Formel I gefunden.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Halogenid der allgemeinen Formel II



in einem inertem stickstoffbasischen Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base mit einem tert.-Alkylphenol der allgemeinen Formel III



umsetzt und gegebenenfalls ungewünschtes Halogen anschließend entfernt.

Weiterhin wurde die Verwendung der Verbindungen I zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, als Dispergierhilfsmittel und Pigmentadditiv für organische Pig-

mente, als farbgebende Komponente in der dekorativen Kosmetik sowie zur Herstellung farbiger oder im ultravioletten und/oder nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wäßriger Polymerisattdispersionen gefunden.

5

Die Verbindungen der Formel I basieren auf einem bei den Reaktionsbedingungen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, konjugierten polycyclischen Rest P, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält.

10

Der Rest P kann weitere Arylsubstituenten tragen, die basisch nicht angreifbar sind, z.B. unsubstituiertes, alkyl- und/oder alkoxy-substituiertes Aryl, insbesondere Phenyl, oder Hetaryl, wie 2-, 3- und 4-Pyridyl und Pyrimidyl. Diese Arylsubstituenten können entweder direkt an das Ringgerüst oder bei den weiter unten aufgeführten polycyclischen Imiden auch an die Imidstickstoffatome gebunden sein.

Der bzw. die tert.-Alkylphenoxyreste können bei solchen arylsubstituierten Resten P auch über die Arylsubstituenten an den Rest P gebunden sein, also z.B. bei Diphenyldiketopyrrolopyrrol oder N,N'-Diphenylperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid über die 4- oder 3,5-Positionen des Phenylrestes.

25 Vorzugsweise bedeutet P einen basenstabilen Rest aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Perylene, Terrylene, Quatterylene, Pentarylene und Hexarylene, Anthrachinone, Indanthrone, N-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide (im folgenden kurz "Naphthalmonoimide" genannt), N,N'-disubstituierten Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimide (kurz "Naphthalimide"), N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide (kurz "Perylmonoimide"), N,N'-disubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide (kurz "Perylimide"), N,N'-disubstituierten Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide (kurz "Terrylimide"), N,N'-disubstituierten Quatterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide (kurz "Quatterrylimide"), Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Dinaphthofurane, Benzimidazole, Benzthiazole, Phenazine, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dibenzofuranone, Dinaphthofuranone, Benzimidazolone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolopyrrole.

Besonders bevorzugt sind dabei Reste P aus der Gruppe der Naphthaline, Chinacridone, Diketopyrrolopyrrole, Dioxazine, Indanthrone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Naphthalmonoimide, Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide und Quatterrylimide.

imide, wobei die Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Terryimide und Quatterrylimide ganz besonders bevorzugt sind.

- 5 Die die Verbindungen I charakterisierenden tert.-Alkylphenoxyreste sowie die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Halogenatome können direkt oder, wie oben bereits beschrieben, über gegebenenfalls vorhandene Arylsubstituenten an das Ringgerüst der Reste P gebunden sein. Selbstverständlich können auch beide Bindungsformen in einer Verbindung I auftreten. Größere Reste P, wie
- 10 Perylmonoimide, Perylimide, Terryimide und Quatterrylimide, tragen die tert.-Alkylphenoxyreste bevorzugt direkt am Ringgerüst oder weisen zumindest direkt gebundene tert.-Alkylphenoxyreste zusätzlich zu arylengebundenen tert.-Alkylphenoxyresten auf.

15

Je nach Größe des konjugierten Ringgerüsts enthalten die Verbindungen I mindestens 1 und bis zu 16 (n: 1 bis 16), insbesondere 2 bis 8, tert.-Alkylphenoxyreste.

- 20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die tert.-Alkylphenoxyreste durch Halogenaustausch in die Verbindungen I eingeführt. Dementsprechend können die Verbindungen I bei nicht vollständigem Austausch der Halogenatome auch bis zu 15 (m: 0 bis 15), vor allem 1 bis 4, Halogenatome enthalten, wobei die Gesamtzahl beider
- 25 Substituentengruppen 16, vorzugsweise 8, nicht überschreiten sollte.

- Beispielhaft seien für die besonders bevorzugten Reste P die generell geeigneten und die bevorzugten Bereiche für die Summe m+n
- 30 genannt: Naphthaline: 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2; Chinacridone: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4; Diketopyrrolopyrrole: 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4; Dioxazine: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4; Indanthrone: 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4; Metallphthalocyanine: 1 bis 16, insbesondere 4 bis 8; Metallnaphthalocyanine:
- 35 1 bis 16, insbesondere 8 bis 16; Naphthalmonoimide: 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2; Perylmonoimide: 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3; Perylimide: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 6; Terryimide: 1 bis 12, insbesondere 2 bis 8; Quatterrylimide: 1 bis 14, insbesondere 2 bis 8.

40

Weisen die Reste P zusätzliche Arylsubstituenten auf, die nicht zur Bindung der tert.-Alkylphenoxyreste dienen, erniedrigt sich natürlich die maximal mögliche Summe m+n entsprechend.

- 45 Im folgenden sind geeignete Beispiele für die in Formel I auftretenden Reste R und R¹ sowie für deren Substituenten aufgeführt:

Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, tert.-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl;

5

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl und 3,6,9-Trioxaundecyl;

2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl und 3,6,9-Trithiaundecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Monomethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl und 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl;

30

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

40

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

45 Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropyl-

cyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec.-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert.-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3- und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec.-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert.-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyll und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl.

10

Als Beispiele für bevorzugte tert.-Alkylphenoxyreste seien p-(1,1-Dimethylpropyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylbutyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylpentyl)phenoxy, p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy, p-(2-Cyclopentyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cycloheptyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy und p-(1,1-Dimethyl-2-(4-morpholinyl)ethyl)phenoxy genannt.

Die besonders bevorzugten Naphthalmonoimide, Perylmonoimide, Perylimide, Terryimide und Quatterylimide tragen insbesondere folgende basenstabile Substituenten an den Imidstickstoffatomen:

C₆-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONH-R¹ und/oder -NH-COR¹ substituiert sein kann.

Im einzelnen seien für diese Substituenten ergänzend zu den bereits genannten Resten folgende Reste beispielhaft aufgeführt:

Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die Bezeichnungen Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sowie die weiter oben angeführte Bezeichnung

Isooctyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);

3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl; 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl und Decylaminocarbonyl; Formylamino, Acetylamino und Propionylamino;

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec.-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec.-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert.-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tert.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-tert.-Butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-(Methyl)carboxamidophenyl und 3- und 4-N-(Ethyl)carboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können vorteilhaft nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, indem man die entsprechenden Halogenide der Formel II mit tert.-Alkylphenolen der Formel III in einem inerten stickstoffbasischen Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base umsetzt und gegebenenfalls ungewünschtes Halogen anschließend entfernt.

Als inertes stickstoffbasisches Lösungsmittel eignen sich hierfür insbesondere polare Lösungsmittel, vor allem Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin

und vorzugsweise N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid.

Die Lösungsmittelmenge beträgt abhängig von der Löslichkeit des Halogenids II üblicherweise 2 bis 40 g, vorzugsweise 4 bis 25 g, Lösungsmittel je g Halogenid II.

Als Base sind insbesondere nicht oder nur schwach nukleophile Verbindungen geeignet. Beispiele für solche Basen sind Alkalimetallhydroxide, wie Kalium- und Natriumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Kalium- und Natriumcarbonat, sowie Alkalimetallalkoholate tertiärer Alkohole, wie Lithium-, Natrium- und Kaliumtert.-butylat, die in wasserfreier Form zum Einsatz kommen.

In der Regel werden 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,0 bis 1,2, Moläquivalente Base je mol zu substituierendes Halogenatom eingesetzt.

Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Halogenide II sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden durch Umsetzung der nichthalogenierten konjugierten polycyclischen Verbindungen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere den elementaren Halogenen, erhältlich. Halogenide II, die die Halogenatome an Arylsubstituenten gebunden enthalten, sind bekanntermaßen in der Regel über die Einführung der halogenierten Arylreste in das polycyclische System zugänglich.

Das Molverhältnis Halogenid II zu Phenol III hängt von der Anzahl der zu substituierenden Halogenatome ab. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 2, bevorzugt 1 bis 1,3, mol Phenol III je mol auszutauschendes Halogenatom im Halogenid II.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise bei 60 bis 140°C.

Es empfiehlt sich, die Umsetzung unter Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon, durchzuführen.

Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des Halogenids II etwa 2 bis 48 h.

Durch Auswahl der Reaktionsbedingungen - Menge an Phenol III und Base sowie der Reaktionstemperatur - kann der Halogenaustausch vorteilhaft gesteuert werden, so daß sowohl Produkte I, in denen alle Halogenatome ausgetauscht sind ($m=0$), als auch Produkte I, die noch Halogen enthalten, problemlos hergestellt werden können. Gewünschtenfalls kann das Halogen anschließend noch aus dem Pro-

dukt I entfernt werden. Aus einem Ausgangsprodukt II können also verschiedene Produkte I nach Wunsch hergestellt werden.

Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man 5 das Lösungsmittel vorlegt, Halogenid II, Phenol III und Base zügibt und die erhaltene Lösung bzw. Suspension unter Rühren unter Schutzgas 2 bis 48 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt.

10 Die Isolierung des Reaktionsprodukts kann nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch direktes Abfiltrieren des ausgefallenen Reaktionsprodukts oder durch Abfiltrieren nach Verdünnen mit dem 3-4fachen Volumen an Wasser, einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. 5 bis 10 gew.-%iger Salzsäure, oder eines alipha- 15 tischen Alkohols, z.B. Methanol, Waschen zunächst mit wenig Lösungsmittel und anschließend mit Wasser bis zum neutralen Ablauf und Trocknen im Vakuum erfolgen.

In manchen Fällen, insbesondere zur Erzielung hoher Substitui- 20 onsggrade n bei den basenlabileren und damit stärker zu unerwünschten Nebenreaktionen neigenden Bromiden II, kann es für die Erzielung einer hohen Produktreinheit von Vorteil sein, die Phenoxylierungsreaktion zweistufig durchzuführen. Hierbei setzt man das Halogenid II zunächst nur mit einer Teilmenge, zweckmäßiger- 25 weise der zum Austausch der labilsten Halogensubstituenten benötigten Menge, an Phenol III und Base um, trennt das teilphenoxylierte Produkt durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch ab und setzt dieses anschließend mit der restlichen Menge Phenol III und Base zum gewünschten Produkt um.

30

In der Regel haben die erfindungsgemäß erhaltenen Verbindungen I bereits einen so hohen Wertgehalt (> 95%), daß auf eine weitere 35 Reinigung verzichtet werden kann. Analysenreine Produkte können durch Umkristallisation aus aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol und Xylol, oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylenchlorid und Chloroform, oder durch Filtration einer Lösung der Produkte in diesen Lösungsmitteln über Kieselgel und anschließendes Einengen hergestellt werden.

40 Wenn nur ein Teil des Halogens ausgetauscht wurde und das noch enthaltene Halogen entfernt werden soll, so kann dies mithilfe bekannter Verfahren geschehen.

Beispielhaft seien für diesen Zweck die beiden folgenden Enthalo- 45 genierungsvarianten beschrieben, die besonders vorteilhaft angewendet werden können.

Bei der ersten Variante erfolgt die Enthalogenie baseninduziert in Gegenwart eines inerten stickstoffbasischen oder aromatischen Lösungsmittels.

- 5 Hierfür geeignete Basen sind z.B. Alkalimetallhydroxide, wie Kalium- und Natriumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Kalium- und Natriumcarbonat, Alkalimetallalkoholate sekundärer und tertiärer Alkohole wie Lithium-, Natrium- und Kaliumisopropylat und -tert.-butylat, sowie sterisch gehinderte Stickstoffbasen, wie Diazabi-
10 cyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Die Menge an Base ist an sich nicht kritisch. Üblicherweise werden 1 bis 3, vorzugsweise 1 bis 1,5, Moläquivalente Base je mol
15 zu eliminierendes Halogenatom eingesetzt.

Als Lösungsmittel können neben aromatischen Lösungsmitteln, wie Toluol und Xylol, die gleichen Lösungsmittel wie bei der Phenoxylierung verwendet werden, deren Einsatzmenge wieder von der Lös-
20 lichkeit der zu enthalogenieierenden Verbindung I abhängt und in der Regel 2 bis 50 g, bevorzugt 5 bis 25 g, je g Verbindung I beträgt.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis
25 200°C, vorzugsweise bei 60 bis 130°C.

Es empfiehlt sich, die Enthalogenie unter Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon, durchzuführen.

- 30 Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität der zu enthalogenieierenden Verbindung I etwa 1 bis 6 h.

Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man eine Lösung bzw. Suspension der zu enthalogenieierenden Verbindung
35 I im Lösungsmittel vorlegt, die Base zugibt und die erhaltene Mischung unter Rühren unter Schutzgas 1 bis 6 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Wenn unerwünschte Nebenreaktionen, z.B. Verseifungen, zu befürchten sind, ist es von Vorteil, die Base erst nach dem Erhitzen auf Reaktionstemperatur zuzugeben.

40

Die Isolierung des Reaktionsprodukts kann nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Verdünnen des Reaktionsgemischs mit dem drei- bis vierfachen Volumen an einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. 5 bis 10 gew.-%iger Salzsäure, Abfiltrieren des so ausge-
45 fälltten Produkts, Waschen zunächst mit der verdünnten Säure und

anschließend mit Methanol oder Wasser bis zum neutralen Ablauf und Trocknen im Vakuum erfolgen.

Bei der zweiten Variante wird eine Übergangsmetallkatalysierte
5 reduktive Enthalo-genierung in Gegenwart eines bei den Reaktions-
bedingungen inerten Lösungsmittels vorgenommen.

Als Reduktionsmittel werden hierbei bevorzugt komplexe Hydride,
insbesondere Aluminiumhydride, wie Lithiumaluminiumhydrid, und
10 vor allem Borhydride, bevorzugt Natriumborhydrid, oder elementa-
rer Wasserstoff eingesetzt.

Die Reduktionsmittelmenge ist an sich nicht kritisch. Im allge-
meinen kommen 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3, Moläquivalente Re-
15 duktionsmittel je mol zu eliminierendes Halogenatom zum Einsatz.

Als Übergangsmetallkatalysator eignen sich insbesondere Palladi-
umverbindungen, wobei Pd(II)- und Pd(0)-Verbindungen verwendet
werden können. Bei der Reduktion mit komplexen Hydriden sind Pal-
20 ladium(II)acetat, Dichloro(1,5-cyclooctadien)palladium(II), Di-
chloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II),
Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0), Tetrakis(triphenylphos-
phin)palladium(0) und Tetrakis(tris-o-tolylphosphin)palladium(0)
bevorzugt, für die Reduktion mit elementarem Wasserstoff emp-
25 fiehlt sich die Verwendung palladiumdotierter Aktivkohle.

Im allgemeinen werden 0,5 bis 2 mol-% Katalysator je mol zu eli-
minierendes Halogenatom eingesetzt.

30 Die Art des Lösungsmittels hängt von dem gewählten Reduktionsmit-
tel ab. Bei Verwendung der komplexen Hydride sind insbesondere
polare, aprotische Lösungsmittel, wie aliphatische und cycloali-
phatische Ether, aromatische Lösungsmittel und aliphatische Ni-
trile, und bei Einsatz von elementarem Wasserstoff vor allem ali-
35 phatische Alkohole geeignet.

Als Beispiele für diese Lösungsmittel seien im einzelnen Diethyl-
ether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Toluol und Xylol, Acetonitril,
das insbesondere zusammen mit Borhydriden zum Einsatz kommt, so-
40 wie Methanol und Ethanol genannt.

Die Lösungsmittelmenge wird durch die Löslichkeit der zu enthalo-
genierenden Verbindung I bestimmt und liegt in der Regel bei 2
bis 50 g, vorzugsweise 5 bis 25 g, je g Verbindung I.

Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 0 bis 150°C, vor allem 20 bis 100°C, wobei die Reduktion mit komplexen Hydriden im allgemeinen bei höheren Temperaturen (etwa 50 bis 100°C) durchgeführt wird als die Reduktion mit elementarem Wasserstoff.

5

Bei Verwendung der komplexen Hydride als Reduktionsmittel empfiehlt es sich, unter Schutzgas zu arbeiten. Bei der Hydrierung mit elementarem Wasserstoff wird zweckmäßigerweise ein geringer Wasserstoffüberdruck verwendet.

10

In Abhängigkeit von der Reaktivität der Verbindung I nimmt die Enthalogenierung 4 bis 72 h in Anspruch.

Verfahrenstechnisch geht man bei der Enthalogenierung mit komplexen Hydriden zweckmäßigerweise so vor, daß man das Lösungsmittel vorlegt, zu enthalogenierende Verbindung I und Hydrid zugibt und die erhaltene Lösung bzw. Suspension unter Rühren unter Schutzgas 4 bis 72 h auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt.

20 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zerstörung von überschüssigem Hydrid durch Zugabe von Wasser kann die Isolierung des Reaktionsprodukts wie bei der baseninduzierten Enthalogenierung beschrieben vorgenommen werden.

25 Bei der Enthalogenierung mit elementarem Wasserstoff geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise so vor, daß man eine Suspension von zu enthalogenierender Verbindung I und Katalysator im Lösungsmittel in einem Hydrierreaktor vorlegt und unter Rühren unter geringem Wasserstoffüberdruck (etwa 0,1 bis 0,5 bar) 4 bis
30 72 h auf die Reaktionstemperatur erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Entspannen und Verdrängen von überschüssigem Wasserstoff mit Stickstoff kann man das Reaktionsprodukt wie bereits beschrieben isolieren.

35

Sind Verbindungen I mit einem Wertgehalt von > 95% erwünscht, können die bei der Enthalogenierung erhaltenen Verbindungen noch einem Reinigungsschritt unterzogen werden. Geeignet sind z.B. eine fraktionierte Kristallisation aus Lösungsmittelgemischen mit einem aromatischen Lösungsmittel, wie Toluol und Xylol, oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid, Chloroform und 1,1,2,2-Tetrachlorethan, als der einen Komponente und einem extrem unpolaren Lösungsmittel, wie Pentan oder Hexan, als der anderen Komponente oder eine Säulenchromatographie an Kieselgel
40 unter Verwendung dieser Lösungsmittelgemische als Eluens.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I zeichnen sich durch ihre hohe Löslichkeit in bzw. ihre sehr gute Kompatibilität mit sowohl polaren Medien (z.B. aliphatische Alkohole und Ester bzw. Polyacrylaten, Polycarbonaten und Polyestern) als auch unpolaren Medien (z.B. Alkanen bzw. Polyolefinen) aus.

Sie eignen sich hervorragend für eine Vielzahl von Anwendungszwecken, beispielsweise zur Einfärbung oder Additivierung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, insbesondere von Kunststoffen, Lacken und Druckfarben und oxidischen Materialien, wie Niedertemperaturkeramik und auf Metalloxiden basierenden Pigmenten bzw. Metalloxide als einzelne Schichten enthaltenden mehrschichtig aufgebauten Interferenzpigmenten, als Dispergierhilfsmittel und Pigmentadditiv für organische Pigmente, als farbgebende Komponente in der dekorativen Kosmetik sowie zur Herstellung farbiger oder im UV und/oder NIR absorbierender wäßriger Polymerisatdispersionen, wobei insbesondere nach dem in der WO-A-99/40123 beschriebenen Verfahren vorgegangen werden kann.

Für Anwendungen, bei denen eine farbige, d.h. im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierende, Verbindung I erwünscht ist, eignen sich insbesondere solche Verbindungen I, die einen Rest P aus der Gruppe der Perylene, Terrylene, Quaterylene, Pentarylene, Hexarylene, Indanthrone, Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide, Dinaphthofurane, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dinaphthofuranone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolopyrrole enthalten.

Für Anwendungen, die eine farblose oder nur schwach gefärbte, im ultravioletten und/oder nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierende Verbindung I erfordern, z.B. die Additivierung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien, als Dispergierhilfsmittel für organische Pigmente sowie zur Herstellung im UV und/oder im NIR absorbierender wäßriger Polymerisatdispersionen, sind vor allem die Verbindungen I geeignet, die einen Rest P aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Anthrachinone, Naphthalmonoimide, Naphthalimide, Quaterrylimide, Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Benzimidazole, Benzthiazole, Phenazine, Metallnaphthalocyanine, Dibenzofuranone und Benzimidazolone aufweisen.

Als Pigmentadditiv für organische Pigmente eignen sich neben den farblosen oder nur schwach gefärbten Verbindungen I auch farbige Verbindungen I, deren Eigenfarbe weitgehend mit der Eigenfarbe der zu additivierenden Pigmente übereinstimmt.

Beispiele

A) Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen I

5 Beispiele 1 bis 9

Eine Mischung von x g (20 mmol) des Halogenids II, y g des tert.-Alkylphenols III, z g der Base B und a ml N-Methylpyrrolidon wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre t h auf T°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt entweder direkt (Beispiel 6) oder nach Verdünnen mit dem dreifachen Volumen an Methanol (Beispiele 1 bis 3), Wasser (Beispiel 8) bzw. 5 gew.-% iger Salzsäure (Beispiele 4, 5, 7 und 9) abfiltriert und mit Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen. Im Fall der Beispiele 1 bis 3 bzw. 6 wurde das Filtergut vorher noch mit wenig Methanol bzw. wenig N-Methylpyrrolidon gewaschen. Bei den Beispielen 6 und 7 wurde noch eine Säulenfiltration mit Methylenchlorid als Eluens durchgeführt. Die abschließende Trocknung erfolgte in allen Fällen bei 100°C im Vakuum.

Diese Umsetzung führte bei allen Beispielen zum vollständigen Austausch der Halogenatome durch die tert.-Alkylphenoxyreste.

Weitere Einzelheiten zu diesen Versuchen sowie deren Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ausbeute in g bezieht sich dabei auf die Gesamtausbeute, während die Ausbeute in % auf das gewünschte Phenoxylierungsprodukt bezogen ist.

In Tabelle 1 wurden folgende Bezeichnungen verwendet:

- IIa: N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tribromperylene-3,4-dicarbonsäureimid (84%ig; enthält außerdem mono- und dibromiertes N-(2,6-Diisopropylphenyl)perylene-3,4-dicarbonsäureimid
- IIb: N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrachlorperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid
- IIc: N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7-dibromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid
- IIId: N,N'-Didodecyl-1,7-dibromperylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid
- IIe: 1:1-Gemisch aus N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,18-hexabromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,19-hexabromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid

16

II f: chloriertes Indanthron mit einem mittleren Chlorierungsgrad von 2 und einem Gehalt von 30 Gew.-% Tetrachlorindanthron

II g: chloriertes Kupferphthalocyanin mit einem mittleren Chlorierungsgrad von 3 (Chlorgehalt 15,6 Gew.-%)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	x	Hal.	Y	Alkylphenol	z	Base	a	t	T	Ausbeute	Aussehen
	[g]		[g]		[g]		[ml]	[h]	[°C]	[g]/[%]	
1	14,4	IIa	13,6	p-t.-Octylphenol	4,55	Kalium-carbonat	150	6	90	18,8/-*	dunkelrot, mikrokristallin
2	17,0	IIb	21,5	p-t.-Octylphenol	6,1	Kalium-carbonat	150	15	90	22,0/72	tiefrot, mikrokristallin
3	17,0	IIb	24,2	p-(2-Cyclohexyl-1,1-dimethyl-ethyl)phenol	6,1	Kalium-carbonat	150	12	90	24,8/76	dunkelrot, kristallin
4	17,4	IIc	9,1	p-t.-Octylphenol	3,3	Kalium-carbonat	175	15	100	19,7/88	dunkelrot, kristallin
5	17,7	IIId	9,1	p-t.-Octylphenol	3,3	Kalium-carbonat	200	15	100	18,6/82	braunrot, mikrokristallin
6	28,6	IIe	32,2	p-t.-Octylphenol	9,95	Kalium-carbonat	150	10	95	31,0/71**	hellgrün, amorph
7	28,6	IIe	32,2	p-t.-Octylphenol	13,5	Kalium-t.-butylat	200	4	80	28,0/64**	hellgrün, amorph
8	10,2	IIIf	10,3	p-t.-Octylphenol	3,05	Kalium-carbonat	250	48	100	5,6/74***	blaugrün, mikrokristallin
9	10,0	IIIf	30,0	p-t.-Octylphenol	7,0	Kalium-carbonat	100	48	140	8,4/64	blaugrün, amorph

* Isomerengemisch aus tri-, mono- und di-(p-tert.-octyl)phenoxyliertem Produkt

** 1:1-Gemisch aus N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,18-hexa (p-tert.-octylphenoxy) quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäuredilimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,19-hexa (p-tert.-octylphenoxy) quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäuredilimid

*** Ausbeute bezogen auf den Anteil Tetrachlorindanthron in IIf

Beispiel 10

Analog Beispiel 6 wurden 28,6 g eines 1:1-Gemisches von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,18-hexabromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,19-hexabromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid mit 20,6 g p-tert.-Octylphenol und 6,9 g Kaliumcarbonat umgesetzt.

10

Es wurden 27,6 g eines 1:1-Gemisches von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-8,18-dibrom-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-8,19-dibrom-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid in Form eines dunkelgrünen, kristallinen Pulvers erhalten, was einer Ausbeute von 71% entspricht.

Daneben wurden durch Verdünnen der N-Methylpyrrolidon-Mutterlauge mit der vierfachen Menge eines 1:1-Gemisches von Methanol und Wasser 11 g (Ausbeute 25%) des 1:1-Gemisches aus N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,18-hexa(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,19-hexa(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid aus Beispiel 6 erhalten.

Beispiel 11

38,7 g des 1:1-Gemisches von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-8,18-dibrom-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-8,19-dibrom-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid wurden analog Beispiel 6 mit 10,7 g p-tert.-Octylphenol und 3,32 g Kaliumcarbonat in 170 ml N-Methylpyrrolidon umgesetzt, wobei die Reaktionszeit auf 18 h verlängert wurde.

Es wurden 39,5 g eines 1:1-Gemisches von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,18-hexa(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,8,11,16,19-hexa(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid in Form eines hellgrünen, amorphen Pulvers mit einem Restbromgehalt < 0,05 Gew.-% erhalten, was einer Ausbeute von 90% entspricht.

45

Beispiel 12

Das 1:1-Gemisch aus N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-8,18-di-brom-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-
5 tetracarbonsäurediimid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-8,19-dibrom-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid aus Beispiel 10 (im folgenden als "Ia" bezeichnet) wurde durch Enthalogenie-
10 rung in N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid überführt. Die Enthalogenie-
rung wurde nach den folgenden Methoden vorgenommen:

- a) Eine Mischung aus 38,7 g Ia und 600 ml N-Methylpyrrolidon wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 130°C
15 erhitzt, mit 6,75 g Kalium-tert.-butylat versetzt und 1,5 h bei dieser Temperatur gehalten.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsprodukt durch Eintragen der Reaktionsmischung in 2 l einer 5
20 gew.-%igen Salzsäure ausgefällt, abfiltriert, zunächst mit 5 gew.-%iger Salzsäure bis zum farblosen Ablauf und anschließend mit Wasser bis zum neutralen Ablauf gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. Das isolierte Reaktionsprodukt wurde dann einer Säulenchromatographie an Kieselgel mit einem
25 Gemisch aus Toluol und Hexan im Verhältnis 1:1 als Eluens unterzogen.

Es wurden 20,0 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid in Form eines hellgrünen, amorphen Pulvers mit
30 einer UV/VIS-spektroskopisch bestimmten Reinheit von > 99% und einem Restbromgehalt < 0,01% erhalten, was einer Ausbeute von 56% entspricht.

- 35 b) Es wurde analog Beispiel 12a) vorgegangen, jedoch wurden anstelle von Kalium-tert.-butylat 4,1 g Kaliumcarbonat als Base eingesetzt. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgte ebenfalls analog Beispiel 12a).

40 Es wurden 18,6 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid in Form eines hellgrünen, amorphen Pulvers mit einer Reinheit von > 99,5 % und einem Restbromgehalt von 0,00% erhalten, was einer Ausbeute von 52% entspricht.

45

- c) Eine Mischung aus 38,7 g Ia, 3,8 g Natriumborhydrid, 0,46 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 600 ml Dioxan wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 48 h auf 60°C erhitzt.

5

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüssiges Hydrid durch langsame Zugabe von 10 ml Wasser zersetzt. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung erfolgte analog Beispiel 12a).

10

Es wurden 21,7 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid in Form eines hellgrünen, amorphen Pulvers mit einer Reinheit von > 99% und einem Restbromgehalt von 0,00% erhalten, was einer Ausbeute von 61% entspricht.

15

- d) Eine Mischung aus 38,7 g Ia, 3,8 g Natriumborhydrid, 0,23 g Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 1000 ml Acetonitril wurde unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 25 h auf 69°C erhitzt.

20

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüssiges Hydrid durch langsame Zugabe von 10 ml Wasser zersetzt. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung erfolgte analog Beispiel 12a).

25

Es wurden 29,1 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,16-tetra(p-tert.-octylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid in Form eines hellgrünen, amorphen Pulvers mit einer Reinheit von > 99% und einem Restbromgehalt von 0,00% erhalten, was einer Ausbeute von 82% entspricht.

30

Beispiel 13

- 35 a) Eine Mischung von 20,85 g (25 mmol) N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid, 20 g (125 mmol) Brom und 1250 ml Chloroform wurde unter Rühren und Lichtausschluß 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und das Rohprodukt wurde über Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens chromatographiert.

40

Es wurden 22,5 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrabromterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid in Form eines blauen, kristallinen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt >300°C erhalten, was einer Ausbeute von 78% entspricht.

45

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 60,55/60,7; H: 3,7/3,7; N: 2,45/2,45; O: 5,55/5,6; Br: 27,75/27,55;

5 Masse (FD, 8kV): $m/z = 1145,3$ (M^+ , 100%);IR (KBr): $\nu = 1703$ (s, C=O), 1660 (s, C=O) cm^{-1} ;UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 559 (15850), 605 (46770), 656 (93330) nm.

- 10 b) Eine Mischung von 11,5 g (10 mmol) N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrabromterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid, 10,3 g (50 mmol) p-tert.-Octylphenol, 3,45 g (25 mmol) Kaliumcarbonat und 250 ml N-Methylpyrrolidon wurde 8 h unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt.
- 15 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdünnen des Reaktionsgemischs mit dem dreifachen Volumen einer 5 gew.-%igen Salzsäure wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und einer Säulenfiltration an Kieselgel mit Methylenchlorid als Eluens unterworfen.
- 20

- Es wurden 13,2 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetra(p-tert.-octylphenoxy)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid in Form eines dunkelblauen, kristallinen Feststoffs
- 25 mit einem Schmelzpunkt > 300°C erhalten, was einer Ausbeute von 80% entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

30 C: 82,85/82,8; H: 7,7/7,7; N: 1,7/1,7; O: 7,75/7,8;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 1651,2$ (M^+ , 100%);IR (KBr): $\nu = 1708$ (s, C=O), 1668 (s, C=O) cm^{-1} ;UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 628 (52930), 669 (128770) nm.

35 Beispiel 14

- a) Es wurde analog Beispiel 13a) vorgegangen, jedoch wurde eine Mischung von 18,9 g (25 mmol) N-Cyclohexyl-N'-(2,6-diisopropylphenyl)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid, 20 g
- 40 (125 mmol) Brom und 1250 ml Chloroform eingesetzt.

- Es wurden 19,8 g N-Cyclohexyl-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrabromterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid in Form eines blauen, mikrokristallinen Feststoffs mit
- 45 einem Schmelzpunkt > 300°C erhalten, was einer Ausbeute von 74% entspricht.

Analytische Daten:

Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 58,25/58,35; H: 3,4/3,4; N: 2,6/2,6; O: 5,95/6,0;

Br: 29,8/29,65;

5 Masse (FD, 8kV): $m/z = 1073,0$ (M^+ , 100%);IR (KBr): $\nu = 1705$ (s, C=O), 1662 (s, C=O) cm^{-1} ;UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 556 (16790), 600 (48290), 652 (90070) nm.

- 10 b) Es wurde analog Beispiel 13b) vorgegangen; jedoch wurde eine Mischung von 10,7 g (10 mmol) N-Cyclohexyl-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetrabromterrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid, 10,3 g (50 mmol) p-tert.-Octylphenol, 3,45 g (25 mmol) Kaliumcarbonat und 250 ml N-Methylpyrrolidon eingesetzt, und das Rohprodukt wurde einer Säulenfiltration mit Dichlormethan unterzogen.

- 20 Es wurden 12,9 g N-Cyclohexyl-N'-(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,9,14-tetra(p-tert.-octylphenoxy)terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimid in Form eines dunkelblauen, kristallinen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt $>300^\circ\text{C}$ erhalten, was einer Ausbeute von 82% entspricht.

Analytische Daten:

25 Elementaranalyse (Gew.-% ber./gef.):

C: 85,9/85,8; H: 8,2/8,3; N: 1,8/1,8; O: 4,1/4,1;

Masse (FD, 8kV): $m/z = 1565,3$ (M^+ , 100%);IR (KBr): $\nu = 1709$ (s, C=O), 1667 (s, C=O) cm^{-1} ;UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 624 (54010), 667 (129770) nm.

30

- B) Untersuchung und Anwendung von erfindungsgemäßen Verbindungen I

Beispiel 15

35

- Die Löslichkeit der in Beispiel 1 bis 14 hergestellten Verbindungen I wurde in extrem unpolaren bis polaren Lösungsmitteln untersucht. Generell wurde eine gegenüber den nicht tert.-alkylphenoxy-substituierten Verbindungen deutlich gesteigerte Löslichkeit beobachtet. Einzelheiten zu diesen Versuchen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

- Auch in geschmolzenem Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polycarbonat betrug die Löslichkeit dieser Verbindungen I mindestens 45 10 Gew.-%.

Tabelle 2

	Verbindung I aus Bsp.	Löslichkeit [g/l] in		
		Pentan (25°C)	Toluol (25°C)	Isopropanol (50°C)
5	1	53	>250	56
	2	81	>400	92
	3	65	>350	87
10	4	55	>250	59
	5	24	155	47
	6	55	>500	49
	7	55	>500	49
	8	12	88	10
15	12a	51	unbegrenzt	48
	12b	51	unbegrenzt	48
	12c	51	unbegrenzt	48
	13b	75	unbegrenzt	56
	14b	72	unbegrenzt	52

20 Beispiel 16

Gemäß Beispiel 25 der WO-A-99/40123 wurden wäßrige Polymerisationsdispersionen hergestellt, die 15 Gew.-% des Fluoreszenzfarbmittels aus Beispiel 2 oder 10 bzw. 25 Gew.-% des Nahinfrarotabsorbers aus Beispiel 6 in homogener Verteilung enthielten. Die entsprechenden phenoxysubstituierten Derivate konnten dagegen nur bis zu einer Konzentration von 7 bzw. 1 Gew.-% homogen eingearbeitet werden.

30

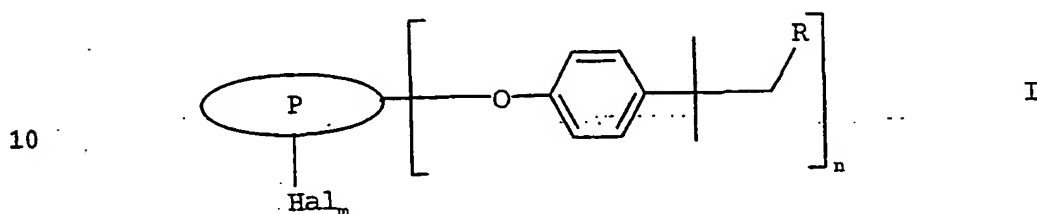
35

40

45

Patentansprüche

1. Tert.-alkylphenoxysubstituierte polycyclische Verbindungen
 5 der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15 P ein gegenüber Basen und Nukleophilen stabiler, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragender, konjugierter polycyclischer Rest, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält;

20 R C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome

25 enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann;

30

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

35 Hal Chlor und/oder Brom;

m eine Zahl von 0 bis 15;

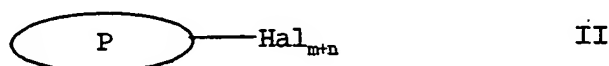
n eine Zahl von 1 bis 16, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist.

40

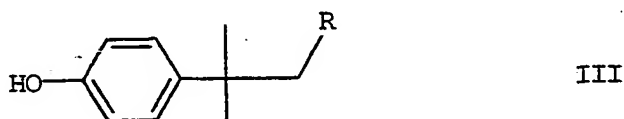
2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, in der P einen basenstabilen Rest aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Perylene, Terrylene, Quatterrylene, Pentarylene, Hexarylene, Anthrachinone, Indanthrone, N-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide, N,N'-di-substituierten Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimide, N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide, N,N'-di-
- 45

substituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide, N,N'-disubstituierten Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide, N,N'-disubstituierten Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide, Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Dinaphthofurane, Benzimidazole, Benzthiazole, Phenazine, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dibenzofuranone, Dinaphthofuranone, Benzimidazolone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolpyrrole bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Halogenid der allgemeinen Formel II



in einem inerten stickstoffbasischen Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base mit einem tert.-Alkylphenol der allgemeinen Formel III



umsetzt und gegebenenfalls ungewünschtes Halogen anschließend entfernt.

4. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen und anorganischen Materialien.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kunststoffe, Lacke und Druckfarben eingefärbt werden.

6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als Dispergierhilfsmittel und Pigmentadditive für organische Pigmente.

7. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 als farbgebende Komponente in der dekorativen Kosmetik.
- 5 8.. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung farbiger oder im ultravioletten und/oder nahinfraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbierender wäßriger Polymerisatdispersionen.

10

15

20

25

30

35

40

45

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Oktober 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/076988 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/06,
209/56, 241/38, 487/22, C09B 69/10 // (C07D 487/06,
209:00, 209:00) (C07D 487/22, 259:00, 209:00, C07C
209:00, 209:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03279

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2002 (20.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
60/278,009 23. März 2001 (23.03.2001) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖHM, Arno
[DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE).
HELFER, Willi [DE/DE]; Hauptstr. 122, 67159
Friedelsheim (DE). BECK, Georg [DE/DE]; Schöngewanne
3, 67482 Böbingen (DE). KRIEGER, Matthias
[DE/DE]; Stamitzstrasse 16, 68167 Mannheim (DE).
ERK, Peter [DE/DE]; Carl-Spitzweg-Str. 5a, 67227
Frankenthal (DE).

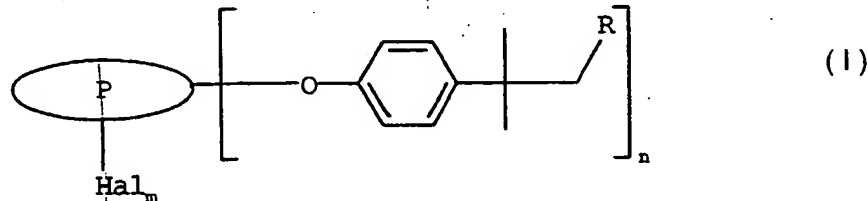
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: TERT. ALKYLPHENOXY SUBSTITUTED POLYCYCLIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: TERT.-ALKYLPHENOXYSUBSTITUIERTE POLYCYCLISCHE VERBINDUNGEN



(57) Abstract: Tert. alkylphenoxy substituted polycyclic compounds of general formula (I), in which the variables have the following meanings: P = a conjugated polycyclic group, optionally aryl substituted, stable to base and acid and not containing residues from the group -CO-NH-CO-, -COOH and -CO-O-CO-; R = C₁-C₈ alkyl, the carbon chain of which may be interrupted by one or several groups of -O-, -S-, -NR¹-, -CO- and/or -SO₂- and which may be mono- or serially-substituted by C₁-C₆ alkoxy or a 5- to 7-membered heterocyclic group, bonded by means of a nitrogen atom, which can contain further heteroatoms and can be aromatic, C₅-C₈ cycloalkyl, the carbon skeleton of which may be interrupted by one or several groups of -O-, -S-, -NR¹-, -CO- and/or -SO₂- and may optionally be substituted with C₁-C₆ alkyl; R¹ = H or C₁-C₆ alkyl; Hal = chlorine and/or bromine; m = a number from 0 to 15; n = a number from 1 to 16, whereby the sum m + n ≤ 16, production and use thereof.

(57) Zusammenfassung: Tert.-alkylphenoxy-substituierte polycyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: P ein gegenüber Basen und Nukleophilen stabiler, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragender, konjugierter polycyclischer Rest, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält; R C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann; C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein kann; R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; Hal Chlor und/oder Brom; m eine Zahl von 0 bis 15; n eine Zahl von 1 bis 16, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist, und ihre Herstellung und Verwendung.

WO 02/076988 A3



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

13. Februar 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 02/03279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/06 C07D209/56 C07D241/38 C07D487/22 C09B69/10
 //(C07D487/06, 209:00, 209:00), (C07D487/22, 259:00, 209:00, 209:00,
 209:00, 209:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 638 614 A (ZENECA LTD) 15 February 1995 (1995-02-15) page 6, line 41 - line 44; example 1	1,5
X	HOFKENS, J. ET AL: "Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule" CHEMICAL PHYSICS LETTERS (2001), 333(3,4), 255-263, XP002219188 Verbindung 1	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) —
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alfaro Faus, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 b
 Initial Application No
 PCT/EP 02/03279

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KITAGAWA, SUMIKO ET AL: "Optical recording medium" retrieved from STN Database accession no. 126:150636 XP002219193 Zusammenfassung und RN 186416-22-8 & JP 08 300814 A (TDK ELECTRONICS CO LTD, JAPAN) 19 November 1996 (1996-11-19)	1
X	XU, HUIJUN ET AL: "Aspects of metal phthalocyanine photosensitization systems for light energy conversion" JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY (1992), 65(1-2), 267-76, XP008010041 Tabelle 1; Satz 3	1
X	EP 0 675 489 A (TDK CORP) 4 October 1995 (1995-10-04) Seite 33, V-3	1
X	GB 2 290 489 A (ICI PLC) 3 January 1996 (1996-01-03) examples 4VI, 4VII	1
X	WURTHNER, FRANK ET AL: "Fluorescent and electroactive cyclic assemblies from perylene tetracarboxylic acid bisimide ligands and metal phosphine triflates" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL (2001), 7(4), 894-902, XP002219189 Verbindungen 2a, 2b	1
P, X	C. FORMER ET AL.: "Cyclodehydrogenation of poly(perylenes) to poly(quaterrylenes): toward poly(pery-naphthalene)" MACROMOLECULES, vol. 35, no. 5, 2002, pages 1576-1582, XP002219190 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, PA., US ISSN: 0024-9297 Verbindungen 9, 10-12, 14	1

-/-

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	A. HERRMANN ET AL.: "Polyphenylene dendrimers with perylene diimide as a luminescent core" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL., vol. 7, no. 22, 2001, pages 4844-4853, XP002219191 VCH PUBLISHERS., US ISSN: 0947-6539 Verbindungen 2-9,13	1
P,X	KOCH M ET AL: "REVERSIBLY CROSSLINKED NETWORKS OF NANOPARTICLES IN METALLOCENE-CATALYZED OLEFIN POLYMERIZATION" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 22, no. 17, 11 December 2001 (2001-12-11), pages 1455-1462, XP001113456 ISSN: 1022-1336- Verbindung 4	1
P,X	WO 01 42331 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY) 14 June 2001 (2001-06-14) Seite 25, Verbindung 1; Seite 29, Verbindung 4;	1
P,X	WURTHNER, FRANK ET AL: "Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes" CHEMISTRY—A EUROPEAN JOURNAL (2001), 7(10), 2245-2253 , XP002219192 Verbindungen 3b,3c	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

PCT/EP 02/03279

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0638614	A	15-02-1995	EP 0638614 A1	15-02-1995
			JP 7070458 A	14-03-1995
JP 8300814	A	19-11-1996	JP 3307520 B2	24-07-2002
			EP 0675489 A1	04-10-1995
			US 5569504 A	29-10-1996
			US 6017604 A	25-01-2000
EP 0675489	A	04-10-1995	EP 0675489 A1	04-10-1995
			JP 3307520 B2	24-07-2002
			JP 8300814 A	19-11-1996
			US 5569504 A	29-10-1996
			US 6017604 A	25-01-2000
GB 2290489	A	03-01-1996	NONE	
WO 0142331	A	14-06-2001	AU 1540001 A	18-06-2001
			WO 0142331 A1	14-06-2001

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/06 C07D209/56 C07D241/38 C07D487/22 C09B69/10
/(C07D487/06, 209:00, 209:00), (C07D487/22, 259:00, 209:00, 209:00,
209:00, 209:00)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP-0. 638 614 A (ZENECA LTD) 15. Februar 1995 (1995-02-15) Seite 6, Zeile 41 - Zeile 44; Beispiel 1	1,5
X	HOFKENS, J. ET AL: "Conformational rearrangements in and twisting of a single molecule" CHEMICAL PHYSICS LETTERS (2001), 333(3,4), 255-263, XP002219188 Verbindung 1	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alfaro Faus, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KITAGAWA, SUMIKO ET AL: "Optical recording medium" retrieved from STN Database accession no. 126:150636 XP002219193 Zusammenfassung und RN 186416-22-8 & JP 08 300814 A (TDK ELECTRONICS CO LTD, JAPAN) 19. November 1996 (1996-11-19)</p>	1
X	<p>XU, HUIJUN ET AL: "Aspects of metal phthalocyanine photosensitization systems for light energy conversion" JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY, A: CHEMISTRY (1992), 65(1-2), 267-76 , XP008010041 Tabelle 1; Satz 3</p>	1
X	<p>EP 0 675 489 A (TDK CORP) 4. Oktober 1995 (1995-10-04) Seite 33, V-3</p>	1
X	<p>GB 2 290 489 A (ICI PLC) 3. Januar 1996 (1996-01-03) Beispiele 4VI, 4VII</p>	1
X	<p>WURTHNER, FRANK ET AL: "Fluorescent and electroactive cyclic assemblies from perylene tetracarboxylic acid bisimide ligands and metal phosphine triflates" CHEMISTRY—A EUROPEAN JOURNAL (2001), 7(4), 894-902 , XP002219189 Verbindungen 2a, 2b</p>	1
P, X	<p>C. FORMER ET AL.: "Catalodehydrogenation of poly(perylen) to poly(quaterrylene): toward poly(pery-naphthalene)" MACROMOLECULES., Bd. 35, Nr. 5, 2002, Seiten 1576-1582, XP002219190 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, PA., US ISSN: 0024-9297 Verbindungen 9, 10-12, 14</p>	1

-/-

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	A. HERRMANN ET AL.: "Polyphenylene dendrimers with perylene diimide as a luminescent core" CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL., Bd. 7, Nr. 22, 2001, Seiten 4844-4853, XP002219191 VCH PUBLISHERS., US ISSN: 0947-6539 Verbindungen 2-9, 13	1
P, X	KOCH M ET AL: "REVERSIBLY CROSSLINKED NETWORKS OF NANOPARTICLES IN METALLOCENE-CATALYZED OLEFIN POLYMERIZATION" MACROMOLECULAR: RAPID COMMUNICATIONS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 22, Nr. 17, 11. Dezember 2001 (2001-12-11), Seiten 1455-1462, XP001113456, ISSN: 1022-1336 Verbindung 4	1
P, X	WO 01 42331 A (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY) 14. Juni 2001 (2001-06-14) Seite 25, Verbindung 1; Seite 29, Verbindung 4;	1
P, X	WURTHNER, FRANK ET AL: "Fluorescent J-type aggregates and thermotropic columnar mesophases of perylene bisimide dyes" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL (2001), 7(10), 2245-2253, XP002219192 Verbindungen 3b, 3c	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0638614	A	15-02-1995	EP- JP	0638614 A1 7070458 A	15-02-1995 14-03-1995
JP 8300814	A	19-11-1996	JP EP US US	3307520 B2 0675489 A1 5569504 A 6017604 A	24-07-2002 04-10-1995 29-10-1996 25-01-2000
EP 0675489	A	04-10-1995	EP JP JP US US	0675489 A1 3307520 B2 8300814 A 5569504 A 6017604 A	04-10-1995 24-07-2002 19-11-1996 29-10-1996 25-01-2000
GB 2290489	A	03-01-1996	KEINE		
WO 0142331	A	14-06-2001	AU WO	1540001 A 0142331 A1	18-06-2001 14-06-2001